

Analýza pevných vzorků
Soubor úloh laboratorního cvičení



Mgr. Karel Novotný Ph.D.

Mgr. Tomáš Vaculovič

Prof. RNDr. Viktor Kanický, DrSc.

Katedra analytické chemie PřF MU Brno

Laboratoř atomové spektrochemie PřF MU Brno

Úvod

Pro prvkovou analýzu jsou v současné době nejvíce využívány metody atomové spektrometrie. Atomová emisní spektrometrie, jak již je patrné z názvu, je založena na měření záření emitovaného atomy vzorku. Jednotlivé metody se liší metodou buzení, oblastí registrovaného spektra a způsobem zavádění vzorku. Mezi metody využívající ultrafialovou a viditelnou oblast spektra patří plamenová emisní spektrometrie, optická emisní spektrometrie jiskrového výboje nebo oblouku, doutnavého výboje, indukčně nebo kapacitně vázaného plazmatu, mikrovlnného a laserem buzeného plazmatu. Rentgenová spektrometrie využívá rozptylu nebo absorpce rentgenového záření vzorkem. Absorbovaná energie rentgenového záření se přemění buď na energii elektronů vyražených z vnitřních slupek atomů, nebo na energii fotonů fluorescenčního spektra, popř. fotonů ve viditelné oblasti spektra. Rentgenovou fluorescenční spektrometrii lze použít ke kvalitativnímu i kvantitativnímu stanovení prvků v rozmezí atomových čísel 22 až 92.

Před vlastní analýzou se pevné vzorky často rozkládají a převádějí do roztoku. Nicméně v poslední době se věnuje značná pozornost přímé analýze pevných vzorků. Její výhoda spočívá ve zkrácení doby analýzy, eliminaci agresivních chemikálií a minimalizaci nebezpečných odpadů. Snižuje se i riziko kontaminace a ztrát těžkých prvků. Navíc úplný rozklad některých resistantních materiálů je velmi obtížný ne-li nemožný.

Ke klasickým metodám používaným k přímé analýze pevných vzorků patří optická emisní spektrometrie s jiskrovým výbojem a rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF). V poslední době se dostávají do popředí metody využívající interakce laserového paprsku se vzorkem. Sem se řadí spektrometrie laserem indukovaného plazmatu (Laser Induced Breakdown Spectrometry – LIBS) a laserová ablace ve spojení se spektrometrií indukčně vázaného plazmatu (LA-ICP-OES). Tyto metody se používají na analýzu různorodých vzorků od kovových materiálů přes keramiku, skla, geologické materiály, polymery i vzorky životního prostředí. Pevné vzorky jsou zpravidla upravovány řezáním, broušením popřípadě leštěním, práškové materiály jsou lisovány nebo taveny do tablet. Značná pozornost se věnuje způsobům správné kalibrace a vlivům matrice různých vzorků. Do budoucnosti lze očekávat, že z výše uvedených důvodů, bude velká řada

metod založených na analýze roztoků v praxi nahrazena přímou analýzou pevných vzorků.

Následující soubor úloh laboratorního cvičení prováděných na katedře analytické chemie zahrnuje nejčastěji používané metody pro analýzu pevných látek:

1. Laserová ablace spojená s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-OES)
2. Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)
3. Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)
4. Jiskrová spektrometrie

Účelem úloh je seznámení se s analýzou pevných látek různými metodami, výhodami jednotlivých přístupů a základním ovládním přístrojů s různým optickým uspořádáním - monochromátor (LIBS), polychromátor (LA-ICP-OES), CCD detektor (jiskrový výboj) a uspořádáním rentgenového spektrometru (XRF). Důraz je kladen především na analýzu kovových vzorků a analýzu práškových materiálů, při kterých je část úloh věnována i přípravě tablet.

1. Laserová ablace spojená s indukčně vázaným plazmatem

(LA-ICP-OES)

Teorie:

Laserová ablace

Vzorkování laserovým paprskem je umožněno díky jeho vysoké energii. Koherentní záření lze zaostřit na plochu o průměru jednotek až stovek μm a v režimu Q-switch se v nanosekundových pulzech dosáhne hustot zářivého výkonu až 10^9 Wcm^{-2} .

Při interakci záření se vzorkem probíhá celý komplex dějů, v jejichž důsledku dojde k uvolnění materiálu, vzniku kráteru a laserového mikroplazmatu. Výsledkem interakce je odpaření, vymršťování atomů, iontů a fragmentů z povrchové vrstvy v důsledku rázové vlny. Tento soubor dějů se nazývá ablace. Pro ablaci může mít mikroplazma nežádoucí účinky, protože při určité frekvenci oscilací mikroplazmatu může docházet k absorpci laserového paprsku tímto mikroplazmatem.

Zostření paprsku a režim laseru, jsou důležité parametry, protože významně ovlivňují hustotu zářivého výkonu. V relaxačním módu dosahuje hodnot maximálně 10^6 Wcm^{-2} a z procesů převažuje zejména odpaření vzorku a proto je často pozorováno selektivní odpařování. V režimu Q-switch je hustota zářivého výkonu vyšší než 10^9 Wcm^{-2} . Ohřev materiálu na začátku pulzu je tak rychlý, že odpaření vzorku je doprovázeno zvýšením tlaku na hodnoty až 10^5 MPa . Tento tlak brání dalšímu odpaření vzorku až do ohřátí následující vrstvy materiálu na kritickou teplotu. Při dosažení kritického bodu zaniká rozdíl mezi kapalnou a plynou fází a z povrchu se uvolňuje přehřátá tavenina. Díky rychlému ohřevu a explozivnímu charakteru uvolňování materiálu má **tavenina stejné složení jako pevná fáze**. Ablatovaný materiál má tedy stejné stechiometrické složení jako původní vzorek

Lasery

Laser je optický kvantový generátor, který využívá jevu zesílení světla stimulovanou emisí záření. Záření vzniká důsledkem stimulované emise fotonů při lavinovém přechodu elektronů z metastabilních hladin atomů nebo molekul. Stimulovaný emisní proces převládne, jestliže je hustota excitovaných atomů a také fotonů v daném optickém systému vysoká. Více atomů nebo molekul musí být v excitovaném stavu, než ve stavu základním. Do excitovaného stavu je molekula čerpána rozmanitými způsoby: elektrickým výbojem v plynech, přenosem

excitační energie jiného vzbuzeého atomu do metastabilního stavu, jiným laserem, světlem z pulzních výbojek apod. Vzniká excitovaný stav s inverzní populací. Iniciace stimulované emise fotonů pochází od spontánně vzniklých fotonů, které se nahromadily v laserovém rezonátoru.

Princip laseru

Jedním z požadavků na činnost laseru je existence excitovaného stavu. Dalším požadavkem je, že v metastabilním stavu, ze kterého se bude emitovat výsledné záření, existuje vyšší obsazení, než v nižším stavu, ve kterém přechody končí. Je tedy třeba dosáhnout populační inverzi, při které je větší počet elektronů na vyšší hladině.

Jedním ze způsobů, jak dosáhnout populační inverze je tříhladinové uspořádání. Elektrony se čerpají do přechodného stavu, ze kterého potom nezářivě vydají část své energie při přechodu do nižšího stavu. Laserový přechod je přechod z tohoto nižšího stavu do základní hladiny. Přeměna z přechodného do nižšího stavu by měla být rychlá a laserový přechod z nižšího do základního stavu by měl být relativně pomalý.

Nevýhodou tohoto tříhladinového uspořádání je, že se těžko dosahuje populační inverze, protože buzením se musí převést velké množství elektronů ze základního stavu do horní hladiny. Uspořádání čtyřhladinového laseru zjednodušuje úlohu tím, že ukončuje laserový přechod ve stavu odlišném od stavu základního. Protože tento stav je z počátku neobsazený, jakékoliv obsazení základního stavu odpovídá populační inverzi a můžeme očekávat činnost laseru, pokud je základní stav dostatečně metastabilní.

Neodymový laser

Neodym je vedle chrómu nejpoužívanější aktivní prvek v laserech s pevnou fází. Pro své výhodné krystalografické a chemické vlastnosti byl ze všech prvků vyzkoušen snad v největším počtu nosných prostředí. Jako nosné prostředí se však nejčastěji používá monokrystal ytrito-hlinitého granátu ($Y_3Al_5O_{12}$) s aktivními Nd^{3+} v krystalové mřížce. Krystaly granátu jsou mechanicky pevné a tepelně stálé. Optimální výsledky dávají zejména pulzní lasery. V kontinuálním provozu se osvědčil zejména yttrato-hlinitý granát. Neodymový laser je provozován při své základní vlnové délce 1064 nm, nebo při harmonických frekvencích 532, 355, 266 a 213 nm.

ICP

Plazmové zdroje buzení pro prvkovou analýzu našly široké uplatnění v analytických laboratořích s různým zaměřením (geologie, hygiena potravin, životní prostředí atd). Popularita ICP vyplývá z jeho vlastností, které se blíží „ideálnímu elektrochemickému zdroji“. Jsou to:

Použitelnost pro 68 prvků periodické soustavy

Možnost multielementárního simultánního a sekvenčního stanovení

Vysoká selektivita

Nízké meze detekce

Velký lineární rozsah (4-6 řádů)

Minimální nespektrální interference

Analýza pevných, kapalných i plynných vzorků

Přijatelná přesnost a správnost

Rychlost analýzy a její automatizovatelnost

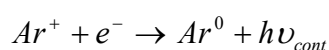
Plazma je ionizovaný, makroskopicky neutrální plyn, v němž volné elektrony a ionty vykazují kolektivní chování. Za kolektivní chování se považují ty pohyby částic, které závisí nejen na lokálních podmínkách, ale i na stavu plazmatu ve vzdálenějších oblastech. Na rozdíl od plamene, kde je kinetická energie částic, potřebná pro srážkové procesy (disociace, atomizace, excitace) získávána uvolňováním spalného tepla paliva, je třeba pro vytvoření a udržení plazmového výboje dodávat energii volným elektronům z vnějšího zdroje. Tím je v případě ICP elektromagnetické vysokofrekvenční pole indukční cívky plazmového generátoru. Výboj ICP je iniciován ionizací vř jiskrovým výbojem. Vytvořené elektrony jsou urychlovány vř elektromagnetickým polem. Elektrony s dostatečnou kinetickou energií způsobují další, lavinovitou ionizaci pracovního plynu (např. Ar). Tato ionizace má za následek vytvoření nepřetržitého výboje, kterému je energie dodávána energie vř vířivými proudy indukovanými v povrchové vrstvě plazmatu. Plazma je ohraničeno tzv. plazmovou hlavicí, kterou proudí tři toky pracovního plynu. Je tvořena třemi koncentricky uspořádanými žárovečnými trubicemi, obvykle z křemenného skla. Plazmová hlavice je umístěna koaxiálně v indukční cílce a má tyto funkce:

- Izoluje plazma od indukční cívky
- Usměňuje tok vnějšího plazmového plynu
- Ovlivňuje polohu výboje v axiálním směru pomocí středního plazmového plynu

- Umožňuje zavádění vzorku do plazmatu pomocí nosného plynu

Při vhodné kombinaci rozměrů plazmové hlavice, frekvence vř pole a dostatečné rychlosti proudění nosného plynu lze prorazit do výboje úzký kanál, do nějž lze zavést aerosol, aniž se indukční vazba, a tedy i přenos energie do výboje, podstatně ovlivní.

Plazma lze vytvořit z libovolného plynu. V praxi se dává přednost monoatomickým vzácným plynům, protože mají jednoduchá spektra a netvoří stabilní sloučeniny. Hlavní jsou ovšem vysoké ionizační energie, v případě He dokonce nejvyšší 1. ionizační energie (24,6 eV) a výborná tepelná vodivost (140,5 mWm⁻¹K⁻¹). Kvůli obtížné iniciaci výboje a především vysokým provozním nákladům se nejčastěji používá argon. Ten představuje kompromisní řešení z hlediska fyzikálních vlastností a ceny. Se svou 1. ionizační energií je schopen ionizovat všechny prvky s výjimkou He, Ne a F. Nejvýraznější nevýhodou Ar je jeho nízká tepelná vodivost (16,2 mWm⁻¹K⁻¹), která omezuje účinnost atomizačních procesů. Tento nedostatek lze vyřešit přidávkem plynu s vyšší tepelnou vodivostí (H₂, N₂). Koncentrace elektronů v ICP dosahuje hodnot 10²⁰ – 10²¹ m⁻³, což je významně víc než v plameni (10¹⁴ – 10¹⁷). Důsledkem vysoké elektronové hustoty je malý vliv i vysoké koncentrace snadno ionizovatelných prvků na ionizační rovnováhy a významné pozadí v UV a VIS oblasti spektra vyvolané zářivou rekombinací argonu



Toto spojitě pozadí prochází maximem při 450 nm, což vysvětluje modrou barvu argonového plazmatu. Teplota plazmatu závisí stejně jako koncentrace elektronů na pozorované oblasti výboje. Kromě toho je obtížné přiřadit plazmatu jedinou termodynamickou teplotu, protože to předpokládá, že všechny druhy částic mají stejnou kinetickou energii. Základní teploty definované v plazmatu jsou:

- Kinetická teplota těžkých částic T_g
- Kinetická teplota elektronů T_e (Maxwellovo trojrozměrné rozdělení rychlostí částic)
- Excitační teplota T_{exc} (vystupuje v Boltzmanově rozdělení, které vyjadřuje distribuci populace excitovaných hladin atomů a iontů)
- Ionizační teplota T_{ion} (je parametrem Sahovy rovnice, popisující ionizační rovnováhu)

Jsou-li uvedené procesy včetně disociace molekul a radikálů popsány jedinou teplotou, je daný systém v částečné termodynamické rovnováze. Za částečnou je považována proto, že není ustavena zářivá rovnováha. Topografie výboje ICP rozlišuje dvě zásadně odlišné oblasti,

a to indukční zónu, v ní dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky do plazmatu a analytický kanál, ve kterém je soustředěn vzorek transportovaný nosným plynem. Zde je T_g atomů a iontů přibližně 3500 K. Podle procesů probíhajících v analytickém kanálu se tento dělí na:

- Předehřívací zónu (PHZ - dochází k desolvataci aerosolu, vypaření pevných částic a atomizaci většiny molekul)
- Počáteční zářivou zónu (IRZ - probíhá ionizace a excitace)
- Analytickou zónu (NAZ - oblast preferenční excitace iontů)
- Chvost výboje (T)

ICP - Optická Emisní Spektrometrie

Elektromagnetické záření emitované ICP se skládá z analyticky využitelného záření atomů a iontů přítomných ve vzorku a ze záření přítomných nedisociovaných molekul resp. radikálů (OH, CO, CN, N₂) pocházejících ze vzorku, rozpouštědla a vzduchu a nakonec i ze spojitého záření (plynulé zastoupení všech vlnových délek ve sledované spektrální oblasti). Molekulové ani spjité záření nenesou analytickou informaci a tvoří tudíž rušivé pozadí. K tomu, aby bylo možné ze záření emitovaného ICP vybrat jednotlivé vlnové délky, se využívají různá monochromatizační zařízení. Ty umožňují rozklad záření na prostorově uspořádané spektrum. Otáčením disperzní soustavy nebo posunem výstupní štěrbinu můžeme postupně snímat celé spektrum a při zvolené jedné vlnové délce provést měření – sekvenční způsob měření. Zařízení s více štěrbinami (polychromátory) jsou nastaveny na požadované vlnové délky, což umožňuje měření více vlnových délek najednou – simultánní měření. Jako disperzní moduly se v ICP spektrometrii používají hlavně odrazové difrakční mřížky.

Simultánní přístroje umožňují současné stanovení více prvků najednou. Volba vlnových délek je dopředu známá a nelze je v laboratorních podmínkách měnit. Tyto spektrometry (polychromátory) používají často k difrakci dutou difrakční mřížku. Ta plní současně funkci monochromátoru, kolimátoru i zrcadla. Pro dutou difrakční mřížku platí, že pokud umístíme vstupní štěrbinu na obvod Rowlandovy kružnice o průměru rovném poloměru křivosti difrakční mřížky, bude se difrakční spektrum vytvářet na obvodu této kružnice. Pro simultánní měření se využívá konstrukce Paschen-Runge s pevnou polohou výstupních štěrbin umístěných na obvodu Rowlandovy kružnice.

Sekvenční přístroje dovolují postupné nastavení vlnové délky charakteristického záření i vlnových délek pro odečet pozadí. Sekvenční přístroje využívají nejčastěji konstrukci Czerny-Turner. Záření dopadá na otočnou difrakční mřížku, na které dochází k jeho spektrálnímu rozkladu. V rovině výstupní štěrbině se vytváří spektrum, z kterého se pomocí výstupní štěrbině vybere úzká (monochromatická) oblast spektra, která dopadne na detektor. Vlnovou délku záření dopadajícího na detektor lze měnit otáčením difrakční mřížky. Jako detektory se používají nejčastěji fotonásobiče

Fotonásobič je evakuovaná skleněná baňka se vstupním okénkem z vhodného materiálu, zpravidla křemene. Uvnitř je fotocitlivá katoda, anoda a systém dynod, kterých bývá 9 až 13. Celý fotonásobič musí být uzavřen ve světlotěsném pouzdru a bývá umístěn hned za výstupní štěrbinou monochromátoru. Princip činnosti spočívá v tom, že dopadem fotonu na světlocitlivou vrstvu dojde k vyražení elektronu, který je urychlen v elektrickém poli a přitážen na první z dynod. Dopad elektronu na dynodu způsobí vyražení několika sekundárních elektronů, které jsou přitahovány k další dynodě, protože mezi jednotlivými dynodami je udržován potenciálový spád 50 – 150 V. Tím je zaručen lavinový vzrůst počtu elektronů a měřitelné výstupní proudy při nízkých intenzitách dopadajícího záření. Protože se měří zářivé toky v oblasti 10^{-6} až 10^{-11} lm, jsou výstupní proudy při citlivosti fotonásobičů 10 – 100 A.lm⁻¹ řádově desítky mA a proud se musí pro další zpracování zesilovat. Linearita odezvy fotonásobičů je vysoká (5 – 6 řádů) a časová konstanta nízká (10^{-8} – 10^{-9} s), takže je možné provádět rychlá měření v široké oblasti intenzit .

Polovodičové maticové detektory umožňují simultánní snímání celého spektra. Pole polovodičových detektorů jsou tvořena řadami polovodičových čidel záření. Jednotlivá čidla jsou bodovými prvky obrazu (**picture element** = pixel). V každém takovém polovodičové, prvku se při dopadu fotonu vytvoří určitý náboj. Kvanta náboje jsou úměrná světelným kvantům. Tyto náboje se snímají, zesilují a digitalizují. Polovodič je materiál, jehož valenční a vodivostní energetické pásmo je od sebe odděleno úzkým energetickým rozdílem (pásmem). Fotony pronikající do polovodiče mohou mít dost energie, aby zvedly elektron z valenčního pásma do vodivostního pásma. Vyzvednuté elektrony spolu se vzniklými děrami vytvářejí kvantitativně měřitelný náboj, úměrný toku fotonů. Některé čisté materiály, jako Si a Ge jsou přírodními (vlastními) polovodiči. Spektrální odezva polovodiče je v první řadě dána šířkou pásma mezi vodivostním a valenčním pásmem. Polovodiče mohou být použity ve formě fotorezistorů nebo fotodiod nebo mohou být upraveny tak, aby byl fotonem vytvořený náboj sbírán na metal-oxidových (MOS) polovodičových kondenzátorech. MOS kondenzátor použitý v nábojově-vázaných (CCD) nebo nábojově injekčních (CID) zařízeních je tvořen

elektrodou hradla, která překrývá izolační, epitaxní a substrátové vrstvy. Hradlové elektrody jsou tvořeny polopropustným, silně dopovaným polykrystalickým křemíkem (polysilikon). Substrátem je krystalický křemík pro dosažení dostatečné vodivosti vysoce *p*-dopovaný a z mechanických důvodů má tloušťku asi 0,5 mm. Epitaxní vrstva je tvořena mnohem tenčí lehce dopovanou oblastí, tloušťky 10 až 20 μm, která je fotoaktivní oblastí zařízení. Epitaxní vrstva je od hradlové elektrody oddělena izolačními vrstvami oxidu křemičitého a nitridu křemičitého. Elektrický potenciál aplikovaný na hradlové elektrody vytváří elektrická pole sloužící ke sbírání a posouvání fotonů vytvořeného náboje. Polovodičové diody jsou vytvořeny spojením *p*- a *n*- dopovaných materiálů. Když se tyto vrstvy dotýkají, tak se elektrony s děrami poblíže rozhraní neutralizují. Napětí vytvořené na této ochuzené oblasti se nazývá bariérový (hradlový) potenciál. Jestliže na tuto ochuzenou oblast narazí foton o dostatečné energii, tak uvolní elektron a díru, které jsou od sebe odtaženy elektrickým polem vytvořeným hradlovým potenciálem a putují ku příslušným *n*- respektive *p*- dopovaným oblastem.

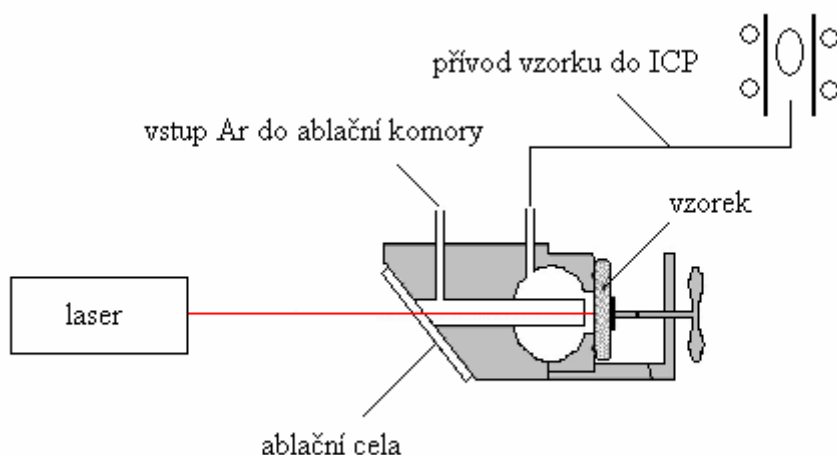
Experiment

Instrumentace

Laser

Pro měření se používá pulzní Nd:YAG laser Brilliant (Quantel) s frekvencí pulzů 10 Hz a délkou trvání pulzu 5 ns na základní vlnové délce 1064 nm při nastavení energie pulzu 100 mJ. Abláční komora je upevněna v držáku, která je připevněna k XY translátoru s programovatelným pohybem. K pohybu komory slouží translátor OWIS. Při laserové ablacii vzorek vykonává pohyb po kruhové trajektorii. Abláční celou proudí nosný plyn argon o průtoku 0,6 l/min, který je dále přiváděn do injektoru ICP spektrometru Yobin-Yvon 170 Ultrace (obr. 1)

Obrázek 1: Schéma uspořádání LA-ICP-OES

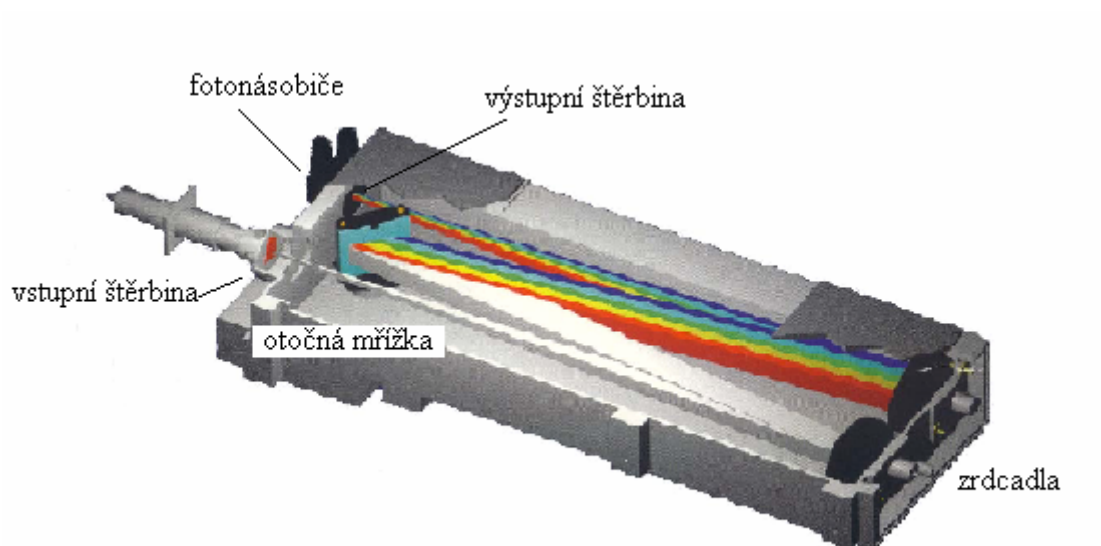


ICP spektrometr

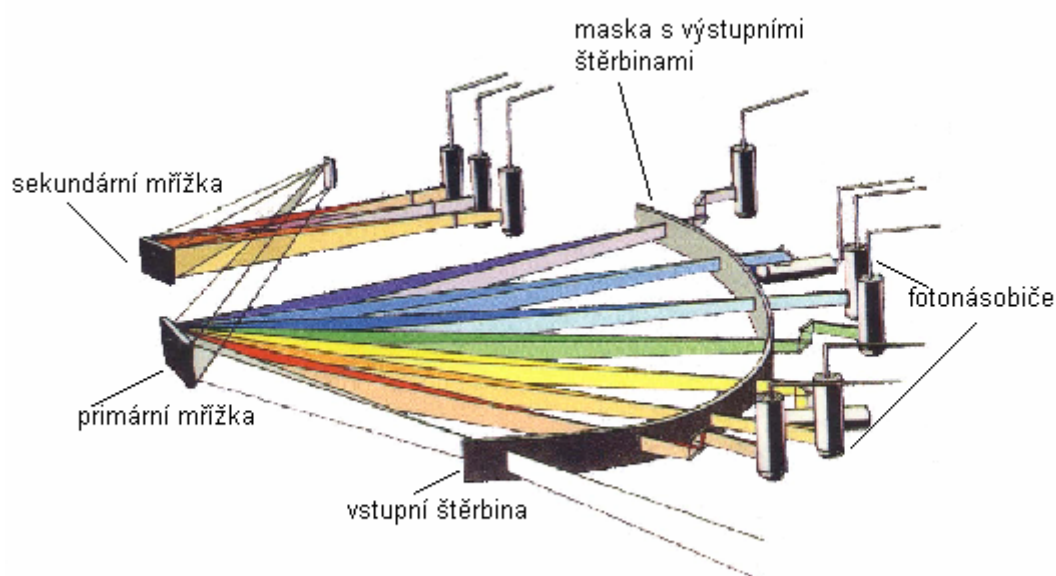
Měření je prováděno na ICP spektrometru Jobin-Yvon 170 Ultrace (ISA, Francie) s plazmovým výbojem v laterálním uspořádání. Používaný výkon generátoru je 950 W. Průtok vnějšího plazmového argonu je 14 l/min, průtok pomocného argonu 0,2 l/min a průtok nosného argonu 0,6 l/min. Pro roztoky používané pro nastavení čar se používá pneumatický koncentrický Meinhardův zmlžovač s cyklonovou mlžnou komorou. Roztoky jsou čerpány peristaltickou pumpou rychlostí 1 ml/min.

Přístroj obsahuje monochromátor typu Czerny-Turner (obr.2) s ohniskovou vzdáleností 1 m, dvěma holografickými mřížkami (4320 mm^{-1} pro rozsah vlnových délek 160 – 430 nm a 2400 mm^{-1} pro rozsah 160 – 780 nm), dvěma vstupními (10 a 22 μm) a dvěma výstupními štěrbinami (15 a 80 μm). Dále obsahuje polychromátor v uspořádání Paschen-Runge (obr.3) s nastavenými čarami pro 13 prvků. Pro ovládání přístroje slouží software JYESS 4.09.

Obrázek 2: Monochromátor Czerny-Turner



Obrázek 3: Polychromátor Paschen-Runge



Postup

Zapnutí laseru

Nejdříve zapneme hlavní vypínač (otočení klíčkem) a počkáme asi 1 min. Během této doby se spustí chladicí systém. Potom zapneme tlačítko pro zapnutí výbojky v automatickém režimu (AUTO) spustí se výbojka s frekvencí 10 Hz, počkáme asi 5 min. pro temperaturaci

systemu a po této době je laser připraven k použití. Pro nastavení energie laseru použijeme měřicí přístroj OPHIR. Termohlavici umístíme na optickou lavici mezi laser a čočku (nikdy za čočku!!! – mohlo by dojít k ablaci hlavice zaostřeným paprskem). Měřicí přístroj zapneme vypínačem na boku přístroje. Levým tlačítkem nastavíme režim měření energie jednotlivých pulsů. Na ovládacím zařízení laseru použijeme pravé tlačítko (STOP, SINGLE PULSE) pro spouštění jednotlivých pulsů a měříme energii jednotlivých pulsů. Potenciometrem na ovládacím zařízení laseru nastavíme energii pulsu na 100 mJ. Mezi jednotlivými pulsy je třeba vyčkat, než se objeví hodnota energie pulsu na displeji (jinak dojde k sečtení energie více pulsů). Při nastavování energie pulsu jakož i při dalším měření je nutné používat ochranné brýle, a to platí pro všechny osoby přítomné v laboratoři.

Zapnutí ICP spektrometru Jobin Yvon 170 Ultrace

Asi 10 min před měření zapneme žhavení lampy (tlačítko HEATING). Potom pustíme argon (tlak na redukčním ventilu 6,0 bar), pustíme chladicí vodu, odtah a zapojíme a přitlačíme hadičky na peristaltické pumpě. Pustíme pumpu a načerpáme vodu do zmlžovače. Na hlavním panelu přístroje pustíme všechny plazmové plyny, včetně plynu do zmlžovače (NEBU) a propláchneme hlavici a zmlžovač argonem po dobu cca 0,5 min. Vypneme plyny P2, G2 a NEBU. Iniciujeme plazma tlačítkem START. Na diodové stupnici sledujeme odražený výkon. Až odražený výkon zmizí pustíme argon do zmlžovače (tlačítko NEBU). V případě zhasnutí plazmatu celý postup zopakujeme.

Podobně postupuje při odpojení zmlžovači v případě laserové ablace, kdy je přívod od ablační komory připojen přímo k injektoru. V tom případě nepouštíme argon do zmlžovače (NEBU) ale pouštíme pomocný plazmový plyn (AUX).

Po měření propláchneme zmlžovač vodou potom vytáhneme kapiláru z kádinky s vodou a napumpujeme do zmlžovače vzduch. Vypneme plazma (tlačítko STOP), vypneme žhavení, zastavíme chladicí vodu, argon, odtah, vypneme pumpu a odklopíme přitlačná ramena na pumpě.

Program se spouští ikonou **JY 4.09**. Výběr možností se provádí pomocí kurzoru a ENTER, popř. klávesou F10. Zapsání textu je třeba potvrdit klávesou ENTER. V programu nelze použít myš! Nápořveda pro každé okno je většinou umístěna na spodním řádku.

Měření

Měření profilu čar:

V menu INSTRUMENT se nachází MAIN MENU. V METHODS, MODIFY/DISPLAY vybereme metodu ABLACE. Zde jsou vybrány čáry polychromátoru:

Cr - 267,720 nm

Mn - 257,610 nm

Mo - 204,602 nm

Ni – 231, 608 nm

Si – 251, 611 nm

Do MAIN MENU se vrátíme 2x stisknutím Esc. V menu PREPARATION, PROFILES sejmeme profil vybraných čar, při ablaci jednotlivých vzorků.

Po změření profilů provedeme měření intenzity čar v maximu v závislosti na čase během ablace. V MAIN MENU, vybereme menu ANALYSIS dále SAMPLE FILE, zadáme název vzorku, potvrdíme klávesou ENTER, zadáme počet měření (100), zaznamenáme klávesou F3. Vzorek umístíme do držáku vzorků, zapneme hlavní vypínač translátoru vzorků OWIS a spustíme program Showpath (ikona na ploše počítače pro ovládání translátoru). Otevřeme soubor kruznice.dso. Potom současně spustíme translátor (tlačítko Start), laser (tlačítko START na ovladači laseru) a spektrometr spustíme klávesou F10. Po dokončení měření vypneme laser tlačítkem STOP. Translátor vzorků se po uběhnutí daného počtu kružnic zastaví sám. Stejným způsobem postupujeme u všech vzorků ocelí i lisovaných tablet.

Výsledky měření se ukládají do knihovny C:\JY do souboru ABLACE.F02. Data naimportujeme do tabulkového programu Microsoft Excel a překonvertujeme pomocí makra **trans**.

Vyhodnocení

Pro vybrané prvky sestrojíme kalibrační křivky následujícím způsobem: Vypočítáme průměr 50 posledních měření pro všechny vzorky a prvky. Vypočítáme RSD. Z těchto hodnot sestrojíme kalibrační přímky pro známé vzorky.

Z kalibračních křivek poté vypočítáte:

- a) mez detekce z kalibrační přímky
- b) pásy spolehlivosti kalibrační přímky
- c) šířku pásu spolehlivosti v těžišti přímky
- d) interval spolehlivosti výsledků pro neznámé vzorky

Pro vyhodnocení můžeme využít statistický program WinStat:

Program WinStat

Tento program slouží k řešení nejběžnějších statistických úkolů. Zahrnuje intervalový a bodový odhad základních statistických parametrů výběrového souboru, testy hypotéz a těchto parametrů provedené parametrickým i neparametrickým způsobem, test odlehlých výsledků a test normality dat.

Další důležitou oblastí, kterou WinStat řeší je kalibrace metody. Je zde zahrnuta automatická volba kalibrační závislosti, grafický výstup kalibrační křivky včetně pásu spolehlivosti.

Všechny testy v programu obsažené mají pevně nastavenou hladinu významnosti $\alpha = 0,05$.

Oba parametry a , b se odhadnou pro lineární kalibrační závislost $y = a + b \cdot x$ pomocí metody nejmenších čtverců jako:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x) \cdot y_i}{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2} \quad a = y - b \cdot x \quad x_i - \text{obsah analytu}$$

y_i – naměřený signál

Program WinStat lze použít pro sestavení kalibračních křivek s vyhodnocením mezí detekce, korelačních koeficientů, korelačních koeficientů po vyloučení odlehlých bodů, směrodatných odchylek, parametrů lineární kalibrační závislosti a a b a jejich intervalů spolehlivosti.

Protokol

Do protokolu stručně uvedeme princip metody a popis použité instrumentace. Dále postup měření a výsledky: příklad profilu čáry, kalibrační křivky, meze detekce z kalibračních křivek, pásy spolehlivosti kalibračních přímků, šířku pásu spolehlivosti v těžišti přímků, obsahy a intervaly spolehlivosti výsledků pro neznámé vzorky

2. Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

Teorie:

Tato metoda je formou atomové emisní spektrometrie, ve které se využívá pulzních laserů jako zdroje excitace. Mohou to být pevnolátkové nebo plynové lasery. Z pevnolátkových je to především neodymový laser Nd:YAG, který pracuje při základní vlnové délce 1064 nm nebo při vyšších harmonických frekvencích (vlnové délky 532 nm, 355 nm a 266 nm). Výsledný laserový paprsek je zaostřován pomocí čoček na povrch analyzovaného vzorku. Doba pulsu bývá zpravidla několik nanosekund, ale využívají se i femtosekundové lasery, jejichž výhodou je umístění horké zóny v menší oblasti a vysoce selektivní desorpce a ionizace apod. Pulz dosahuje hustoty zářivého toku až 1 GWcm^{-2} . Při těchto velmi vysokých hodnotách dochází k uvolňování částic z povrchu vzorku ve formě aerosolu a par, vzniku plazmatu s krátkou dobou života a teplotou dosahující až $15\,000^\circ\text{C}$. Na konci laserového pulsu se plazma ochladí expanzí. Během tohoto procesu excitované atomy a ionty emitují charakteristické elektromagnetické záření. Toto záření je orientováno na spektrograf s využitím zaostřovacích čoček nebo vláknové optiky a je analyzováno pomocí časově rozlišené detekce. LIBS nabízí analýzu v reálném čase s vysokou analytickou citlivostí a selektivitou.

Pro analýzu různých druhů vzorku lze využít různých typů spektrometrů, často se používají spektrometry s mřížkou echelle, který má vysokou rozlišovací schopnost a pokrývá širokou oblast vlnových délek. Pro časově rozlišenou detekci je možné použít klíčovaného fotonásobiče, CCD detektoru a nebo nejčastěji intenzifikovaného CCD detektoru (ICCD).

Využití LIBS

LIBS je považován za prakticky nedestruktivní metodu, při které je potřeba jen malého množství vzorku. Lze tak provádět elementární analýzu materiálu bez ohledu na fyzikální stav analyzovaného vzorku. Můžeme analyzovat látky v pevné fázi, kapaliny, plyny nebo různé příměsi, vodivé i nevodivé materiály.

- pevné látky – kovy, keramika, polovodiče, polymery, farmaceutika, zuby, půdy, minerály, kovy obsažené ve vodě, dřevo, papír apod.
- kapaliny – roztavené kovy, soli i skla, vody, biologické tekutiny, koloidy apod.
- plyny – plyny produkované průmyslovou činností, produkty spalování, aerosoly ve vzduchu apod.

Vzorek je možné analyzovat přímo bez předchozí úpravy. Povrch analyzovaného materiálu, může být pokryt vrstvou produktů např. z oxidačních procesů nebo nátěrů na oceli. Laserový paprsek lze nejprve využít pro čištění povrchu vzorku, aby mohla být následně provedena chemická analýza. Efektivita tohoto procesu závisí na typu materiálu, který má být odstraněn a na síle laserového záření. S využitím relativně slabého laseru lze odstranit oxidy, olej, vrstvy nátěrů a jiné. Zvuková tlaková vlna laserového plazmatu je zvláště účinná při odstranění polotekutých a viskózních materiálů.







Prostřednictvím laseru je možné získat hloubkový profil vrstevnatých struktur. Spektroskopická měření mohou být provedena s využitím laseru, který proniká do materiálu a podává informace o elementárním složení vzorku jako funkce vzdálenosti do vrstevnaté struktury. Obecně je tato metoda účinná pro materiály, které lze relativně snadno ablatovat s využitím laseru. Příkladem může být analýza zinkových povlaků na oceli, detekce těžkých kovů (olovo, uran, plutonium) v nátěrech a elementárního znečištění betonu.

V některých případech je potřebný pouze jeden puls pro analýzu vzorku, což umožňuje stanovovat v krátkém čase velké množství vzorků.

Přístroj může být kalibrován pro kvantitativní měření prvků v materiálech, například stanovení chromu v oceli, hořčíku v hliníkové slitině, železa ve skle nebo mědi v roztocích sulfátů mědi. Kalibrace lze dosáhnout využitím referenčních materiálů obsahujících různá množství analytů pro stanovení. Lze využít metody vnitřní standardizace, která napomáhá minimalizovat vliv matrice a efekty způsobené změnami ve stavu plazmatu kolísáním energie laseru. Dobré analytické výkonnosti můžeme dosáhnout vhodným přístrojovým vybavením a použitím měřicí metodiky. Citlivost měření u LIBSu je závislá na mnoha faktorech, jako je matrice, vzdálenost vzorku nebo vybraná analytická čára stanovovaného prvku. Typické detekční limity pro prvky jsou uvedeny na obr. 4.

Obr. 4: Typické detekční limity pro jednotlivé prvky

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

					
< 1 ppm	1-10 ppm	10-100 ppm	100-500 ppm	> 500 ppm	kvalitativně

Nevýhodou metody je nesnadné získání vhodných standardních materiálů, vliv matrice, nižší mez detekce než u roztokových technik, přesnost asi 5 – 10 % v závislosti na homogenitě vzorku, matrice a excitačních vlastnostech laseru, v některých případech možnost poškození materiálu vzhledem k vysoké energii pulzního laseru.

LIBS technika našla široké využití v oblasti chemie životního prostředí, metalurgii, farmacii, archeologii atd.

Spektrometrie laserem indukovaného mikroplazmatu umožňuje:

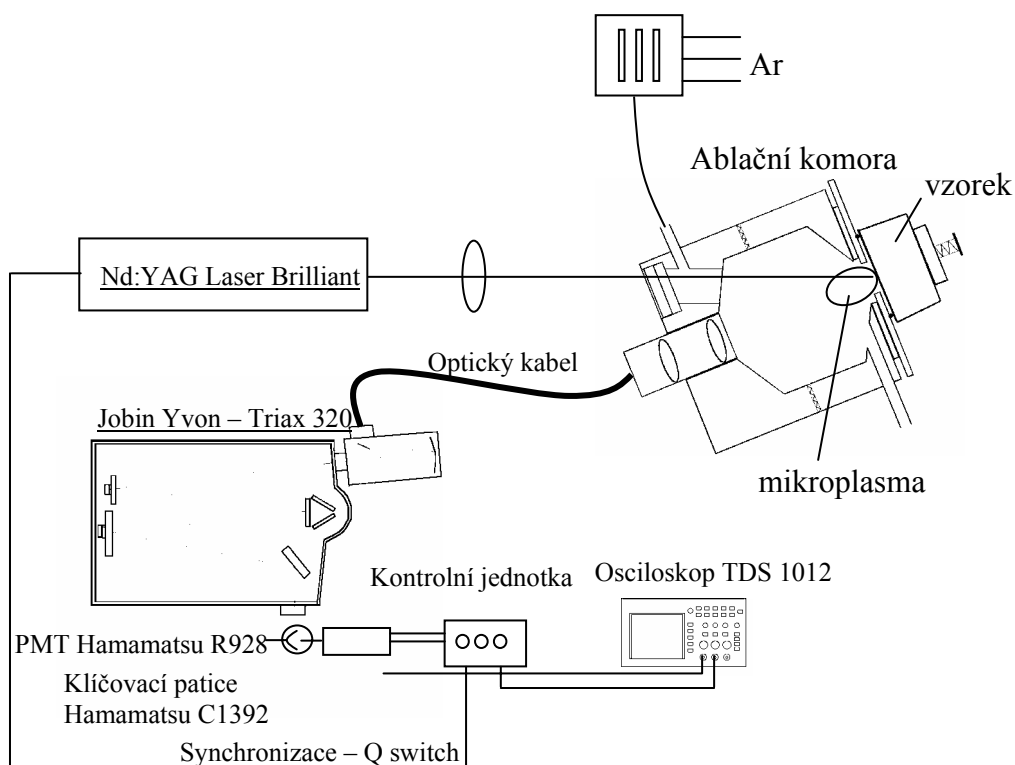
- kvalitativní i kvantitativní analýzu materiálů,
- detekci a elementární analýzu nebezpečných materiálů (radioaktivní a toxické látky),
- rychlou identifikaci kovů a slitin během recyklace odpadních materiálů,
- on-line analýzu složení kapalných kovů a slitin při kontrole zpracování materiálů (uhlík, křemík, fosfor atd. v oceli),
- on-line analýzu složení kapalných skel při kontrole zpracování materiálů (železo, olovo apod.),
- in-situ identifikaci materiálů pod vodou (kovy, slitiny, minerály, keramické a radioaktivní materiály),
- hloubkový profil a analýza povrchových nátěrů (galvanizovaná ocel, plastické povlaky, těžké kovy v barvách),
- on-line monitoring částic ve vzduchu.

Analýza vzorku může být provedena i na větší vzdálenosti. S využitím laserového pulsu o energii 300 mJ bylo zaznamenáno spektrum vzorku vzdáleného 25 m od laseru a detekčního systému. Laserový puls o energii 2 J by měl umožnit analýzu vzorku vzdáleného 100 i více metrů. Těto vlastnosti může být využito pro elementární analýzu a identifikaci potenciálních nebezpečných látek jako jsou látky radioaktivní nebo toxické. LIBS nabízí bezpečnou a téměř nedestruktivní analýzu, čehož se využívá v archeologii pro zjištění elementárního složení, např. starých obrazů, soch a jiných historických objektů.

Experiment

Zařízení se skládá z pulzního laseru Nd:YAG Brilliant (Quantel) s frekvencí pulsů 10 Hz na základní vlnové délce 1064 nm. Emitované záření je snímáno objektivem a vedeno optickým kabelem na vstupní štěrbinu monochromátoru TRIAX 320. Detekce je prováděna klíčovaným fotonásobičem umožňujícím synchronizaci měření s pulsy laseru. K registraci časově rozlišeného signálu se využívá digitálního osciloskopu Tektronix TDS 1012 (Obr.5)

Obr. 5 Schéma uspořádání LIBS



Postup

Zapnutí monochromátoru TRIAX 320:

1. Spustíme počítač.
2. Zkontrolujeme zapojení propojovacích kabelů PC, monochromátoru, a SpectrAcqu.
3. Zapojíme TRIAX320 a SpectrAcq2 do sítě, a příp. zapneme napájení zásuvek.
4. Spustíme Instrument Control Center.
5. V dialogovém okně potvrdíme „Yes“ pro práci s „Default layout“.
6. Pro nastavení monochromátoru do stavu před posledním vypnutím, zvolíme Yes.
7. Spusíme Visual Instrument Setup (pravá ikona).
8. Zkontrolujeme nastavení napětí (0 V)
9. Spustíme Run Experiment (levá ikona).

Nyní je monochromátor připraven k použití.

Zapnutí laseru (viz. str. 12)

Zapnutí Osciloskopu:

Zapneme hlavní vypínač umístěný na horní části přístroje. Počkáme na inicializaci a zvolíme režim Acquire, průměrování 128 signálů. Ostatní nastavení osciloskopu neměníme. Signál je registrován na kanálu 1. Spustíme program Scope 6.1. Po chvíli se inicializuje spojení (hlášení: K počítači je připojen osciloskop TDS 1012). Dále se objeví hlavní okno programu. V oknech vedle tlačítek WAVE 1 až WAVE 4 zadáme hodnotu CH1.

Protože zařízení pracuje v sekvečně, z časových důvodů se provádí pouze měření na atomové čáře niklu – Ni(I) 352,454 nm a pro pozadí zvolíme vlnovou délku 352,220 nm

Nastavíme tuto vlnovou délku na monochromátoru. Umístíme vzorek do držáku spustíme laser a zároveň tlačítko Single SEQ a RUN na osciloskopu. Po zaznamenání 128 pulsů laser vypneme a importujeme signál do počítače pomocí programu Scope (můžeme importovat postupně 4 oscilogramy tlačítky WAVE 1 až 4). Potom signály uložíme ve formátu *.xls (navolíme SAVE .XLS vedle tlačítek WAVE 1 až WAVE 4). Poté signály vymažeme navolením hodnoty CLEAR a zadáme opět hodnotu CH1 a můžeme pokračovat v měření. Po každém měření provedeme posun vzorku. U všech vzorků ocelí provedeme tři měření v maximu čáry Ni(I) při 352,454 nm a na pozadí při 352,220 nm.

Po skončení zavřeme nejdříve SpektraMax, pak Visual Instrument Setup a nakonec Instrument Control Center. Po ukončení software následuje dialogové okno, v němž zadáme No. Nezapomeneme zavřít clonu fotonásobiče (černá tečka v úhlu 90° od monochromátoru). Dále ukončíme program Scope a vypneme laser.

Vyhodnocení

Pro vybrané vzorky sestrojíme kalibrační křivky Ni následujícím způsobem: V programu Microsoft Excel odečteme pozadí od signálů v maximu čáry a vypočítáme průměry ze tří měření. Z těchto hodnot sestrojíme kalibrační přímky pro známé vzorky pro časy 1, 3 a 5 μ s.

Z kalibračních křivek poté vypočítáte:

- a) mez detekce z kalibrační přímky
- b) pásy spolehlivosti kalibrační přímky
- c) šířku pásu spolehlivosti v těžišti přímky
- d) interval spolehlivosti výsledků pro neznámé vzorky

Pro vyhodnocení můžeme opět použít program WinStat (viz str. 15)

Protokol

Do protokolu stručně uvedeme princip metody a popis použité instrumentace. Dále postup měření a výsledky: kalibrační křivky, meze detekce z kalibračních křivek, pásy spolehlivosti kalibračních přímek, šířku pásu spolehlivosti v těžišti přímky, obsah a interval spolehlivosti výsledku pro neznámý vzorek

3. Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Rentgenové záření je elektromagnetické záření v oboru vlnových délek 10 až 10^{-2} nm, tedy mezi vakuovou ultrafialovou oblastí a oblastí záření γ . Energie tohoto záření je dostatečně veliká, aby vyvolala energetické přechody subvalenčních elektronů. Tyto přechody lze rovněž vyvolat paprskem rychlých elektronů, případně i pomocí radionuklidů emitujících záření β . Podle způsobu excitace přechodu subvalenčních elektronů a podle povahy vyvolaných procesů, které jsou sledovány, lze rozlišit jednotlivé spektrální metody, spadající do této oblasti. Z těchto metod se vyčleňuje Mössbauerova spektrometrie, která se zabývá studiem přechodů jader vyvolaných absorpcí záření γ .

Energetické hladiny vnitřních (subvalenčních) elektronů v atomech mají své rentgenoskopické označení - hladiny K, L, M, N, O, P, Q, které se dále dělí na podhladiny rozlišené indexy (např. L_1 , M_2 atp.)

Klasifikace jednotlivých spektrálních metod:

Rentgenová spektrální emisní analýza: měří se spektrum emitovaného rentgenového záření po rozkladu monochromátorem

Rentgenová absorpční analýza: měří se zeslabení rentgenového záření absorpcí po průchodu vzorkem

Rentgenová fluorescenční spektrometrie: dochází k vybuzení subvalenčních elektronů do excitovaného stavu primárním rentgenovým zářením a mezera vzniklá v příslušné elektronové hladině se zaplní elektronem z vyšší energetické hladiny. Přitom dojde k vyzáření sekundárního rentgenového záření (o nižší energii než záření excitující), které se po spektrálním rozkladu měří

Elektronová mikroanalýza: k excitaci subvalenčních elektronů se využívá monoenergetický svazek elektronů a měří se rentgenové záření, které se uvolňuje při přechodu elektronu z vyšších hladin na mezeru vzniklou v příslušné slupce po vyrazení elektronu

Fotoelektronová spektroskopie, rentgenoelektronová spektroskopie, ESCA: excitace subvalenčních elektronů rentgenovým zářením a měření kinetické energie elektronů emitovaných z atomů vzorku

Augerova elektronová spektroskopie: excitace subvalenčních elektronů paprskem rychlých rychlých elektronů nebo rentgenovým zářením. Na uvolněné místo po excitaci

elektronu přechází elektron z některé vyšší subvalenční hladiny, což je doprovázeno nezářivým uvolněním přebytečné energie ve formě emise dalšího elektronu. Měří se kinetická energie takto uvolněných tzv. Augerových elektronů.

Vedle uvedených metod se při rentgenové difraktometrii měří rozptyl koherentního rentgenového záření na krystalických mřížkách tuhých látek. Touto metodou se získávají informace o struktuře krystalů a o rozložení elektronové hustoty v krystalických látkách.

Rentgenová fluorescenční spektrometrie

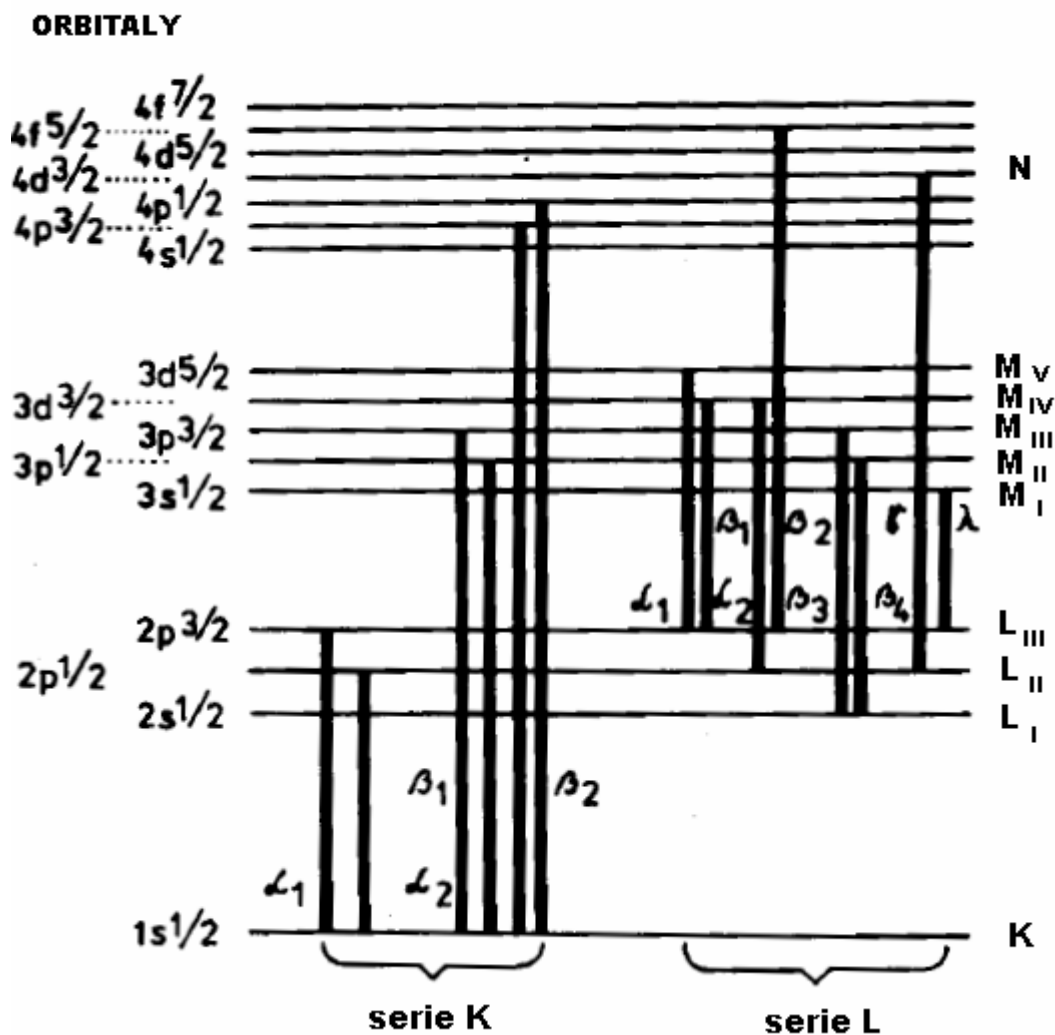
Při rentgenové fluorescenční spektrometrii se využívá k excitaci subvalenčních elektronů charakteristického rentgenového záření a měří se sekundární rentgenové záření o menší energii než záření budící. Toto sekundární záření je emitováno ve formě čárového spektra a na rozdíl od rentgenového záření vznikajícího při excitaci paprskem elektronů neobsahuje složku spojitého spektra, protože budící rentgenové záření nemůže ztrácet svoji energii spojitě, jako excitující elektrony.

Jako pozadí se u emitovaného záření může projevit pouze rozptýlené a odražené primární záření. Excitující rentgenové záření proniká do hlubších vrstev vzorku než elektronové paprsky, které excitují především atomy na povrchu vzorku. Při sekundární excitaci dochází k absorpci excitujícího záření vzorkem. Excitaci může vyvolávat jak charakteristické, tak i spojité rentgenové záření, musí však obsahovat složku s vlnovou délkou v blízkosti absorpční hrany příslušné serie zkoumaného vzorku. Uvádí se, že záření emitované při sekundární excitaci je nejintenzivnější je-li buzeno zářením vlnové délky o 0,015 až 0,06 nm kratší, než je absorpční hrana. Intenzita rentgenového záření emitovaného při sekundární excitaci je asi 1000x menší než intenzita budícího primárního záření.

Charakter rentgenového spektra emitovaného při buzení primárním rentgenovým zářením je až na absenci spojitého spektra v podstatě stejný jako u emisního spektra vybuzeného dopadem elektronů. Jednotlivé čáry se označují symboly, které se vztahují k přechodu elektronů, v jehož důsledku záření vznikne. Serie čar vzniklých přechody z vyšších hladin daného atomu na určitou hladinu o nižší energii se označují písmenem této hladiny (serie K, L, M, N).

Čáry serie K se ve spektru objevují při vyšších energiích (nižších vlnových délkách) než čáry série L, čáry serie L při vyšších energiích než čáry serie M atd.

Jednotlivé čáry dané serie se dále rozlišují indexy tvořenými z řeckých písmen a čísel. Tak např. přechodem elektronu z hladiny L do K vznikají čáry $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, přechodem z hladiny M do K dublety čar $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, přechodem z hladiny M do L vznikají čáry $L_{\beta 3}$, $L_{\beta 4}$ atd. viz následující diagram:



Značení α znamená přechod se změnou kvantového čísla o jednotku, s $\Delta n = 1$ a značení β pro přechody s $\Delta n = 1$ nebo 2. Je třeba mít na paměti, že dovolené jsou pouze přechody, při nichž se mění celkové vedlejší kvantové číslo L o jednotku.

Energie, resp. vlnočty čar v rentgenovém spektru atomu s atomovým číslem Z lze vypočítat z Moseleovy rovnice:

$$\bar{\nu} = R \cdot (Z - \sigma)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

kde n_1 a n_2 jsou hlavní kvantová čísla energetických hladin, mezi nimiž dochází k přechodu a R je Rydbergova konstanta. Uvedená rovnice je velmi podobná vztahu pro vlnočty spektrálních čar odpovídajících přechodům valenčních elektronů v atomových emisních spektrech, místo Z^2 je zde však výraz v závorce rozšířený o stínící konstantu σ . Tato

stínící konstanta vyjadřuje vliv ostatních elektronů na efektivní náboj jádra, který působí na předcházející elektron. Je-li v blízkosti jádra jen jediný elektron, bude na něj působit celý náboj jádra $+Ze$, je-li však tento elektron na vnějším okraji atomu, bude vliv jádra stíněn zbývajících $Z-1$ elektrony, takže efektivní vliv jádra bude přibližně odpovídat $+1e$. Ve vnitřních hladinách působí na elektron náboj jádra mezi těmito krajními hodnotami. Např. pro serii K je $\sigma=1$ a pro serii L je $\sigma=8$.

Rentgenová emisní spektra jsou podstatně jednodušší než optická emisní spektra ve viditelné a UV oblasti. V praxi se nejčastěji využívá čar serií K a L.

Spektrometr pro rentgenovou fluorescenční analýzu se principem uspořádání svých základních částí shoduje s jinými spektrometry. Budící rentgenové záření ze zdroje dopadá na vzorek. Rentgenové záření emitované vzorkem se rozkládá podle energií analyzátozem, rozložené monochromatické záření dopadá na detektor, jehož signál se registruje:

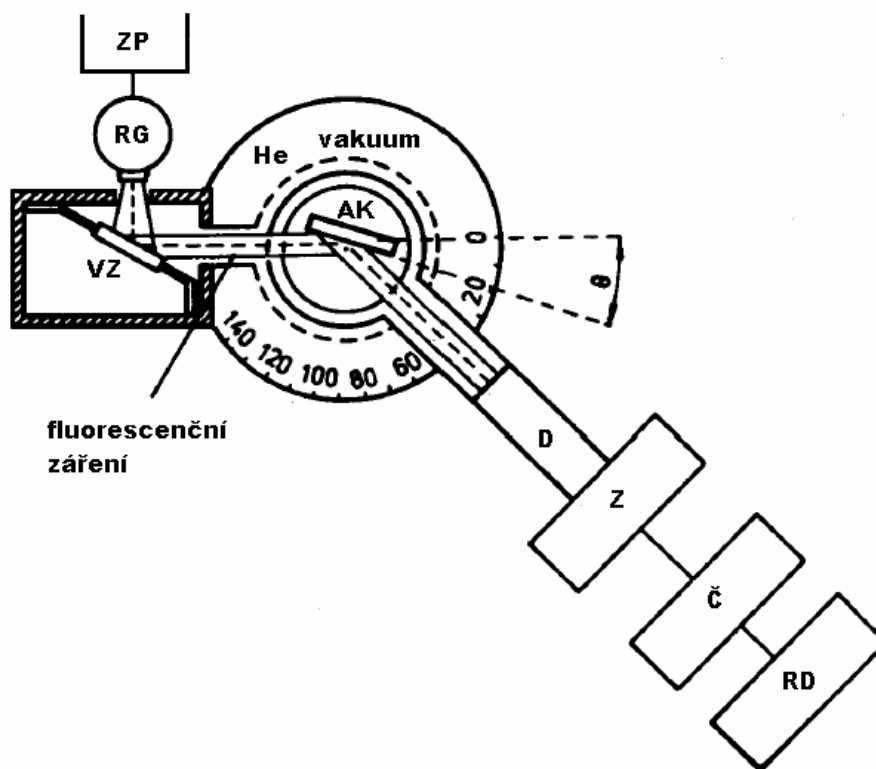


Schéma spektrometru pro rentgenovou fluorescenční analýzu: ZP – zdroj proudu pro rentgenku, RG - rentgenka, VZ -vzorek, AK - analyzující krystal, D- detektor, Z – zesilovač, Č – čítač impulsů, RD – registrace dat

Jednotlivé typy přístrojů se v principu liší hlavně geometrickým uspořádáním soustavy analyzátor-detektor.

Jako zdroje budícího záření se používá rentgenových lamp (rentgenek), tj. zatavených evakuovaných trubic s terčem (antikatódou) z jednoho kovu. Kov terče se volí podle toho,

kteře prvky chceme měřit. Pro střední a těžší prvky se nejčastěji používá rentgenka wolframová, pro lehčí chromová nebo rhodiová. Vybuzené rentgenové záření vystupuje z rentgenky buď bočně nebo čelně okénkem z prostupného materiálu (např. berylnaté sklo). Rentgenky vyžadují dobře stabilizovaný zdroj a) proudu pro žhavení vlákna a b) urychlovacího napětí (vysoké napětí 50 60 kV mezi katodou a anodou). Dále je bezpodmínečně třeba rentgenku intenzivně chladit, zpravidla přímým průtokem vody.

Záření vystupující z analyzovaného vzorku je polychromatické a kromě spektrálních čar všech přítomných prvků obsahuje i odražené a rozptýlené primární záření rentgenové lampy. Proto je třeba toto záření spektrálně rozložit, aby bylo možno měřit intenzitu jednotlivých čar. Spektrální rozklad probíhá v analyzátoru. Vzhledem ke krátkým vlnovým délkám nelze použít k tomuto účelu ani hranolů (při průchodu záření by docházelo k jeho absorpci) ani běžných reflexních mřížek (požadavek velmi vysoké hustoty vrypů nutný pro oblast rentgenového záření není technicky realizovatelný), ale používá se spektrálního rozkladu difrakcí na krystalových mřížkách monokrystalů různých látek, volených podle mřížkových konstant (mezirovinných vzdáleností rovin v prostorové krystalové mřížce). K difrakci (odrazu) záření o monochromatické vlnové délce λ na prostorové mřížce krystalu dochází, pokud tato vlnová délka splňuje podmínky Braggovy rovnice:

$$\Delta = m \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$$

kde ϑ je úhel dopadu rentgenového záření na krystalové roviny (a současně úhel odrazu), d je vzdálenost atomových rovin v krystalu (mezirovinná vzdálenost) a m je tzv. řád odrazu (řád spektra) který nabývá malých celočíselných hodnot ($m = 1, 2, 3 \dots$) Δ je dráhový rozdíl mezi dvěma rovnoběžnými paprsky odraženými sousedními atomovými rovinami, při němž nedochází mezi těmito paprsky k fázovému posunu.

Pro daný materiál je tedy maximální odrazitelná vlnová délka omezena nejvyšším dosažitelným úhlem ϑ a minimální vlnová délka je dána tím, že krystaly s větší hodnotou d mají v krátkovlnné oblasti relativně menší disperzi, takže pro malé vlnové délky dochází k nežádoucí koincidenci čar. Pro rozklad rentgenového záření různých vlnových délek je proto třeba volit analyzující krystaly z různých materiálů. Pro analýzu prvků s malými atomovými čísly dlouhovlnným zářením serie K se používají krystaly s velkou mezirovinnou vzdáleností (např. sádrovec) a pro těžké prvky slouží krystaly s malou d , např. LiF nebo topas. V následující tabulce je přehled nejčastěji používaných krystalů:

Komerční označení	Chemické složení	2d (nm)	optimální rozsah použití pro prvky
Ba-stearát	$\text{Ba}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	10,04	B-O(K_α) S-V(L_α)
KAP (RAP)	hydrogenftalát draselný (rubidný)	2,64	O-P(K_α) Cr-Nb(L_α) La-Hg(M_α)
sádrovec	$\text{CaSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	1,518	O-V(K_α)
PE	pentaerythrit	0,876	Al-Mn(K_α) Rb-Dy(L_α) Hf-U(M_α)
EDDT	D-vinan ethylendiaminu	0,881	Al-Mn(K_α) Rb-Dy(L_α) Hf-U(M_α)
křemen	SiO_2	0,669 0,851	S-Cu(K_α) Nb-W(L_α) Hg-U(M_α)
LiF	LiF	0,403	Ca-Sr(K_α) Sb-U(L_α)
topas		0,271	V-Sn(K_α)

Difrakující krystal může být buď plochý a nebo ohnutý. Plochý analyzující krystal se používá v tzv. středovém uspořádání, kde jej lze ručně nebo automaticky natáčet vůči dopadajícímu záření. Současně s pohybem krystalu se musí pohybovat i detektor a to dvojnásobnou úhlovou rychlostí.

Jako detektorů rentgenového záření se nejčastěji používá plynového proporcionálního nebo scintilačního detektoru. Plynový proporcionální detektor pracuje na stejném principu jako Geigerova-Müllerova trubice, tzn že dopadající fotony rentgenového záření jsou absorbovány plynnou náplní (vzácným plynem) a způsobují v ní řetězovou ionizaci atomů, projevující se jako pulsy ve vloženém vysokém napětí (které je však nižší než u Geigerových-Müllerových trubic). Amplituda výstupního impulsu je úměrná energii dopadajícího fotonu a počet impulsů je úměrný počtu dopadajících fotonů. Amplituda pulsů však klesá s jejich četností a úměrnost mezi počtem impulsů a počtem dopadajících fotonů není zcela lineární.

Ve scintilačním detektoru dopadá rentgenové záření na detekční krystal, nejčastěji jodid draselný aktivovaný thaliem, ve kterém vybudí scintilace (záblesky), jejichž intenzitu a četnost zaznamenává fotonásobič, umístěný za krystalem. Elektrický výstupní signál má amplitudu úměrnou energii dopadajících fotonů (tedy nepřímo úměrnou vlnové délce), počet impulsů je úměrný počtu fotonů dopadajících na krystal a detektor je citlivější na záření kratších vlnových délek (do 0,2 nm) než plynový proporcionální detektor.

V poslední době se stále více uplatňují přístroje, které pracují bez analyzujícího krystalu. Rentgenové záření se nerozkládá podle vlnových délek, ale přímo podle energií. V těchto přístrojích dopadá rentgenové záření emitované vzorkem přímo na polovodičový detektor (křemíkový nebo germaniový, dopovaný lithiem). V detektoru vznikají proudové impulsy jejichž výška (intenzita) je úměrná energii fotonu dopadajícího záření. V mnohokanálovém amplitudovém analyzátoru jsou impulsy rozlišeny podle výšek a zaznamenány. Výhodou je možnost velmi rychlé současné kvalitativní i kvantitativní analýzy všech přítomných prvků. Citlivost je vysoká a mez detekce nízká, vzhledem k tomu, že emitované záření se měří v těsné blízkosti vzorku a nedochází ke ztrátám v optickém disperzním systému. Nevýhodou těchto přístrojů je nižší rozlišovací schopnost ve srovnání se spektrometry používajícími analyzující krystal.

Úprava vzorků pro měření

Tuhé vzorky je před měřením třeba vyleštit nebo vybrousit, aby měly dostatečně hladký povrch. Práškové vzorky musí být dostatečně homogenní, proto se taví a nebo lisují, buď samotné nebo s vhodným pojivem. Lze analyzovat i kapaliny a roztoky, tomto případě musí být přístroj vybaven držákem kyvet.

Použití rentgenové fluorescenční spektrometrie

Metoda se využívá téměř výhradně pro kvantitativní stanovení prvků. Lze stanovit téměř všechny prvky s výjimkou velmi lehkých prvků (od Na po U). Je možné analyzovat vzorky obsahující prvky v rozmezí desítek až desetitisícin hmotnostních procent. Mez detekce kolísá mezi 10^{-3} - 10^{-4} % podle stanovovaného prvku a použitého přístroje.

Experiment

Měření se provádí na spektrometru PHILIPS PW 1400. Jde o 5-ti krystalový rentgenový spektrometr se scintilačním a proporcionálním detektorem.

Postup zapnutí a ovládání přístroje

Hlavní vypínač přístroje je trvale zapnutý, čímž je zajištěno trvalé termostatování monochromátoru. V případě vypnutí hlavního vypínače musí být tento zapnut minimálně 6 hodin před měřením. Pustí se chladicí voda, která musí mít tlak minimálně 400 kPa. Spustíme kompresor, tlak vzduchu musí být minimálně 350 kPa. Dále pustíme detektorový plyn (směs 90% Ar a 10% metanu), průtok 0,7 l/min. Zapne se vypínač MAINS (v levé části přístroje). Přepínač monochromátor je v poloze zavzdušněn (vakuum je používáno pro prvky s menším atomovým číslem než draslík).

Zapneme vypínač vysokého napětí (HV) pro rentgenovou lampu. Nejdříve jsou potenciometry nastaveny na minimální hodnotu napětí (20 kV) a proudu (10 mA).

Postupně zvyšujeme napětí po 10 kV za minutu na 60 kV (což je maximum pro danou výbojku s anodou Sc-Mo). Po dosažení 60 kV zvyšujeme po 10 mA za min proud až na hodnotu 50 mA, nutné kontrolovat stabilitu, když dojde k nestabilitě je třeba proud snížit a počkat. Před měřením necháme rentgenku žhavit 0,5 až 1 h. Během této doby si připravíme tablety (viz. str. 37) a vzorky ocelí.

Postup měření

Zapneme počítač, po spuštění operačního systému DOS se na obrazovce objeví na příkazovém řádku:

C:\X40\USER

zadáme příkaz X40 a potvrdíme klávesou Enter

po naběhnutí programu stiskneme opět klávesu Enter

nyní je spuštěn program na ovládání spektrometru, příkazem AQP můžeme vytvořit program na skenování spektra.

zadáme název a vytvoření metody potvrdíme klávesou Y (yes)

dále se zadávají tyto hodnoty:

Spinner (otáčení vzorku) hodnota OUT

Chanel hodnota LARGE

Xtal (krystal) hodnota LiF200

Order (řád) hodnota 1

Step Width (krok) hodnota 0,020 stupňů

Starting angle hodnota 18 stupňů

až hodnota 115 stupňů

zobrazí se doba trvání scanu

Xray tube voltage hodnota 60 kV
Xray tube current hodnota 50 mA
Tube filter hodnota OUT
Collimator hodnota Fine
Detector FL – průtokový, SC scintilační (pro kratší vlnové délky)
 zadáme hodnotu FS (oba detektory)
Discrimination hodnoty (spodní 25, horní 75)
Scan number 1
SAVE – uložení programu

Vzorky ocelí a tablety se vloží do vymešovacích vložek a umístí do komory. Příkazem SLP dojde k uzavření komory a dále se tlačítkem zvolí číslo polohy vzorku. Přístroj obsahuje 4 komory, z nichž jedna je vždy připravena pro měření a jedna k vkládání vzorku. Poloha komor je indikována na předním panelu přístroje. Vlastní měření se provádí příkazem STS.

Vyhodnocení

Pro vybrané prvky Cr, Mn, Mo, Ni sestrojíme kalibrační křivky následujícím způsobem: Odečteme intenzity na čarách: Cr $K\alpha$ 2,2910 Mn $K\alpha$ 2,1031 Mo $K\alpha$ 0,7107 Ni $K\alpha$ 1,6592 u jednotlivých spekter (odečteme pozadí). Z těchto hodnot sestrojíme kalibrační přímky pro známé vzorky.

Z kalibračních křivek poté vypočítáte:

- a) mez detekce z kalibrační přímky
- b) pásy spolehlivosti kalibrační přímky
- c) šířku pásu spolehlivosti v těžišti přímky
- d) interval spolehlivosti výsledků pro neznámé vzorky

Protokol

Do protokolu stručně uvedeme princip metody a popis použité instrumentace. Dále postup měření a výsledky: příklad spekter oceli, půdní tablety a tablety ze strusky, kalibrační křivky, meze detekce z kalibračních křivek, pásy spolehlivosti kalibračních přímek, šířku pásu spolehlivosti v těžišti přímky, obsahy a intervaly spolehlivosti výsledků pro neznámé vzorky

4. Jiskrová spektrometrie

Jiskrový výboj

Jiskrový výboj je charakterizován krátkými proudovými impulsy o značné intenzitě. Protože dochází k přerušování výboje, má např. proti elektrickému oblouku lepší RSD, ale horší LOD. Teplota jiskrových výbojů se pohybuje kolem 10000 K. Tento druh výboje bývá doplněn obvodem pro zajištění vysokoenergetického předjiskření kvůli dokonalému přetavení vzorku na jeho povrchu v místě jiskření, hlavně při analýze litin.

Z vysokonapěťového transformátoru (9-15 kV) se přes usměřovač nabíjí pracovní kondenzátor (5000-10000 pF) tak dlouho, až jeho napětí vzroste na hodnotu, při které dojde k probití sériového jiskřiště. Na analytické jiskřiště přichází tedy vždy stejné napětí. Po probití sériového (pomocného) jiskřiště vznikne výboj v analytickém jiskřišti a dochází tak k buzení charakteristických spektrálních čar prvků přítomných ve vzorku.

Charakter výboje je dán velikostí jednotlivých obvodových prvků, tzn. velikostí indukčnosti L, odporu R a kapacity C. Je zpravidla oscilační, jehož útlum závisí nepřímo úměrně na velikosti odporu R a frekvenci, jež závisí na indukčnosti L a kapacitě C:

$$f = 1 / (2\pi\sqrt{LC})$$

Bývá řádově $10^5 - 10^7$ Hz. Při použití vyšší hodnoty indukčnosti dochází ke zvýšení poměru intenzity čáry ku intenzitě pozadí.

Kovové vzorky se obvykle používají přímo jako elektrody, nekovové vzorky se smísí s přísadami – uhlíkový prášek, tavidla, regulátory teploty a umístí se do dutiny v uhlíkové elektrodě. Na charakter spektra má vliv homogenita vzorku, obsah dalších složek (matrix efekt) atmosféra v okolí zdroje a elektrické parametry buzení. Aby byla měření reprodukovatelná, musí být generátory pečlivě stabilizované.

Optický spektrometr

Spektrometr slouží k rozkladu a následné detekci záření emitovaného z budícího zdroje. K monochromatizaci světla slouží hranoly, jejichž samostatné použití je již na ústupu, a difrakční mřížky, jejichž rozlišovací schopnost závisí na hustotě vrypů mřížky. V poslední době se objevují mřížky typu echelle, které poskytují dvourozměrné uspořádání jednotlivých

řádů spekter. Tyto mřížky využívají hranoly, které zde slouží k předrozkladu na jednotlivé řády spektra.

Ve cvičení se používá spektrometr ATTEST 2 firmy HILGER. Tento používá k rozkladu záření difrakční mřížku. Monochromatizované záření je detekováno pomocí CCD detektorů. Ty jsou zde 3 a jsou uspořádány tak, že pokrývají spektrum v oblasti 270-560 nm.

CCD a CID detektory

U CCD a CID detektorů se náboj sbírá pomocí MOS kondenzátoru. Náboje z jednotlivých pixelů je možno odečítat zesilovačem dvěma metodami. Buď se mohou náboje jednotlivých pixelů systematicky polem posouvat a postupně být odečítány nebo může být odečítací zesilovač postupně připojován k jednotlivým pixelům multiplexním systémem. Prvním řešením je CCD způsob. V tomto případě jsou MOS kondenzátory které snímají elektrony použity taktéž ku jejich systematickému posouvání přes pole k čtecímu zesilovači.

Ve druhém případě se používá náhodného přístupu u CID a jiných polí. Náhodný způsob přístupu umožňuje přímo a nezávisle adresovat určitý pixel kdekoli v poli.

Detektorová pole mohou být rozdělena podle makrostruktury pole. Většina polovodičových detektorových polí je složena ze čtvercových nebo obdélníkových pixelů, které jsou uspořádány buď v řadě nebo ve dvourozměrném poli.

CCD a CID mají mnoho společných rysů. Obě tato zařízení používají pro střádání fotony vytvořených nábojů MOS kondenzátorů. Epitaxní vrstva je *p*-dopovaná pro CCD a *n*-dopovaná pro CID. V případě CCD se střádají elektrony, zatímco v případě CID se střádají kladné díry. Hradla jsou pouze polopropustná a dosti silně absorbují zejména fotony v oblasti UV, čímž se kvantová účinnost snižuje. Pro zvýšení odezvy na UV bylo použito různých strategií. Jedním z možných řešení je vytvořit na detektoru povlak z luminoforu, který absorbuje UV záření, druhým řešením je ponechat co největší část povrchu křemíku pro fotony obnaženou. Kromě toho byly pro snížení počtu odražených UV fotonů a pro zvýšení kvantového výtěžku QE použity antireflexní vrstvy. Nejelegantnějším řešením pro zvýšení hodnoty QE je chemické odstranění podložní vrstvy a převrácení detektorového pole narub.

Jak CCD tak i CID umožňují při správném řízení teploty integraci náboje v pixelech v prodlouženém časovém intervalu. S růstem nábojů se však zmenšuje účinná síla aplikovaného pole a snižuje se jeho schopnost podržení nebo přenosu náboje.

U CID větší hradla zvýšila kapacitu, což vedlo ke zvýšenému šumu čtení. U CCD mohou větší pixely snižovat účinnost přenosu náboje. Tento jev je obzvláště znatelný při vysokých rychlostech posunu a když se potenciálová prohlubeň blíží plné kapacitě. Přestože

CCD a CID mají některé společné vlastnosti, liší se zcela zásadně metodou použitou pro prezentaci nábojů nashromážděných v jednotlivých pixelech čtecímu zesilovači.

CCD pixel může mít jednu až čtyři hradlové elektrody. V průběhu střádání náboje nebo v době integrace se elektrony vytvořené dopadem fotonů shromažďují pod vybranými hradlovými elektrodami. Po shromáždění se elektrony postupně posouvají mezi pixely ke odečítacím elektronickým obvodům pomocí cyklické změny předpětí na hradlech. CCD zařízení přenášejí postupně náboje z jednotlivých pixelů ke čtecímu zesilovači pomocí série vertikálních a horizontálních přesunů.

CCD je možno konvenčně třídit podle způsobu přenosu :

- celostránkový přenos
- stránkový přenos
- rozdělený stránkový přenos
- meziřádkový přenos.

Poslední tři zařízení umožňují shromažďování dat na jednom poli a po rychlém přenosu jejich digitalizaci ze druhého pole. Zařízení pro celostránkový přenos převádějí data nastřádaná v obrazovém poli na druhé, opticky maskované paměťové pole pomocí série posunů paralelního registru.

Architektura CID skýtá vyšší kvantový výtěžek v ultrafialové oblasti ve srovnání s většinou čelně osvětlovaných CCD. Kvantové výtěžky CID jsou srovnatelné se kvantovými výtěžky jednofázových CCD s virtuálními hradly neboť v obou případech zůstává významná část povrchu pixelu nepokryta elektrodami z polykrystalického křemíku., což umožňuje hlubší průnik fotonů do aktivní vrstvy.

Postup

Ve cvičení budou použity k analýze vzorky ocelí. V nich bude analyzovány obsahy těchto prvků: Cr, Mn, Mo, Ni, Si.

1. Zjištění parametrů čar
2. Zjištění interferencí
3. Kalibrace
4. Měření vzorků

V programu provádíte výběr jednotlivých položek pomocí zvýrazněných písmen nebo pomocí kurzorových kláves.

1. Zjištění parametrů čar – V MAIN MENU vyberete položku POMOCNÉ MENU a zde zvolíte řádek VSTUP DAT. V této nabídce vyberete možnost PROGRAMME DATA a zde metodu STEEL. Po stisknutí klávesy Esc se zobrazí všechny čáry, které se v této metodě analyzují. Z vedlejšího sloupce zjistíte číslo pod kterým je každá čára uložena [1]. Tyto polohy použijete při zjišťování parametrů čáry. Trojím stisknutím klávesy Esc se dostanete opět do nabídky VSTUP DAT.

2. Zjištění interferencí - V nabídce VSTUP DAT si vyberete položku CURVE DATA a vepíšete číslo zjištěné pro danou čáru, viz [1]. Zde zjistíte číslo interferenčního bloku [2], které použijete pro zjištění interferencí. Stisknutím Esc se opět dostanete do nabídky VSTUP DAT, kde zvolíte možnost INTERFERENCE DATA. Zde zadáte číslo zjištěné v předchozím kroku, viz [2]. Na obrazovce se objeví čáry prvků, jež interferují s čarou analyzovaného prvku.

3. Kalibrace – V nabídce MAIN MENU zvolíte možnost POMOCNÉ MENU. Vyberete volbu PROHLÍŽENÍ PROFILU. Příkazem Setup nastavíte podmínky jiskření: předjiskření 1 s, jiskření 2 s. Kalibraci provedete odjiskřením příslušných standardů. Intenzity čar zjistíte poté, co kurzorem najedete na vybranou analytickou čáru.

4. Analýza – Při analýze se postupuje stejným způsobem, který je popsán pro kalibraci.

Vyhodnocení

Pro vybrané prvky sestrojíme kalibrační křivky následujícím způsobem: Vypočítáme průměr 50 posledních měření pro všechny vzorky a prvky. Vypočítáme RSD. Z těchto hodnot sestrojíme kalibrační přímky pro známé vzorky.

Z kalibračních přímek poté vypočítáme:

- a) mez detekce z kalibrační přímky
- b) pásy spolehlivosti kalibrační přímky
- c) šířku pásu spolehlivosti v těžišti přímky
- d) interval spolehlivosti výsledků pro neznámé vzorky

Pro vyhodnocení můžeme opět využít statistický program WinStat (viz str. 15)

Protokol

Do protokolu stručně uvedeme princip metody a popis použité instrumentace. Dále postup měření a výsledky: příklad profilu čáry, kalibrační křivky, meze detekce z kalibračních křivek, pásy spolehlivosti kalibračních přímek, šířku pásu spolehlivosti v těžišti přímky, obsahy a intervaly spolehlivosti výsledků pro neznámé vzorky

Závěr

Na závěr celého bloku úloh provedeme srovnání jednotlivých metod. Provedeme shrnutí dosažených mezí detekce a parametrů kalibračních křivek jednotlivými metodami pro vybrané prvky ve vzorcích ocelí, půdních tabletách a tabletách ze strusek. Ohodnotíme výhody a nevýhody jednotlivých technik a možnosti jejich uplatnění v praxi.

Použité vzorky

Referenční vzorky ocelí - Hilger

vzorek	C %	Si %	S %	P %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %	V %
E/4	0,12	0,68	<0,005	0,01	0,70	28,5	4,3	0,97	0,03
F/4	0,02	0,19	<0,005	0,02	0,46	7,4	25,5	3,5	0,05
H/5	0,52	1,0	0,03	0,04	1,5	1,1	1,3	0,42	0,33
HS 3	0,86	0,41	0,019	0,018	0,57	0,28	4,51	1,30	1,22
MN 4	1,38	0,78	0,053	0,042	18,6	1,32	2,29	0,80	0,022

Referenční materiály - půdy

vzorek	Cr µg/g	Mn µg/g	Mo µg/g	Ni µg/g
GBW07405	118 ± 7	1360 ± 71	4,6 ± 0,4	40 ± 4
GBW07406	75 ± 6	1450 ± 82	18 ± 2	53 ± 4
GBW07407	410 ± 23	1780 ± 113	2,9 ± 0,3	276 ± 15

Referenční materiály - strusky

Komponenta	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe	MnO	TiO ₂
vzorek	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
7-1-005	35,3	38,8	12,0	10,0	0,21	0,047	0,32
7-1-008	39,1	42,1	6,1	8,4	0,30	0,73	0,30
7-1-009	32,8	49,6	1,1	9,2	-	0,60	0,38
7-1-010	44,0	31,2	0,73	7,94	5,5	3,40	0,91
7-1-013	20,3	28,7	8,0	38,6	1,12	0,26	0,78

Komponenta	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Fe
vzorek	%	%	%	%	%	%	%
NH 142	22,16	3,13	0,55	29,56	5,38	12,09	16,52
NH 143	4,88	(0,50)	0,97	42,90	5,29	2,84	14,53
NH 146	11,38	4,29	0,69	40,56	5,47	5,52	20,30
NH 153	12,12	3,37	36,50	15,17	16,68	4,47	7,09
NH 155	19,19	10,20	0,68	34,35	4,70	3,91	13,17

Příprava tablet

Práškové materiály – vzorky půd a strusek jsou analyzovány ve formě tablet. Protože příprava tablet z těchto materiálů bez pojiva není možná připravují se tyto po smíchání s vhodným pojivem. Pro laserovou ablaci je vhodné použití práškového stříbra, pro XRF je vhodným pojivem celulóza.

Příprava tablet pro laserovou ablaci:

Navážka 1g půdy nebo strusky se pomele a zhomogenizuje s 2g práškového stříbra.

Příprava tablet pro XRF:

Navážka 2g půdy nebo strusky se pomele a zhomogenizuje s 1g celulózy

Pro mletí a homogenizaci se použije kulový mlýn Micro Mill Pulverisette 7, Fritch. Navážka se umístí do mlecích nádobek, přidá se 5 ks mlecích kuliček a mele se 10 min. při frekvenci 420 otáček/min. Zhomogenizovaný materiál se potom umístí do lisovací formy a lisují se tablety o průměru 31 mm pomocí ručního hydraulického lisu SP2 Mobiko. Doba lisování je 30 s při použití tlaku 1,3 GPa.

Použitá a doporučená literatura:

P. Jandera: *Atomová a molekulová spektroskopie*, Vysoká škola Chemicko Technologická, Pardubice 1984

M. Holá: *Disertační práce*, PřF MU v Brně, Brno 2004

M.Meloun, J. Militký: *Kompendium statistického zpracování dat*, Academia, Praha 2002

K. Eckschlager, I. Horsák, Z. Kodejš, *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*, SNTL Praha, 1980